DOI: 10.22067/jmme.2022.72779.1028

تولید پودر نانو کامپوزیت Ni-NiO به روش سنتز احتراقی در محلول و ارزیابی مورفولوژی آن*

مقاله پژوهشی

مهلا سرفراز(۱) مصطفی میرجلیلی(۲) عبدالکریم سجادی(۳) جلیل وحدتی خاکی(۴) حمیدرضا عظیمایی(۵)

چکیده *تولید نانو ذرات NiO-Ni به روش سنتز احتراقی در محلول با دو نوع سوخت مختلف اوره و گلایسین در نسبت‌های مختلف مولی سوخت به اکسید کننده سنتز شد. با کمک محاسبات ترمودینامیکی دمای آدیاباتیک برای نسبت‌های مختلف سوخت به اکسید کننده محاسبه شد. سپس محصول نهایی در هر نسبت سوخت به اکسید کننده، با پیش بینی حاصل از محاسبات ترمودینامیکی مورد مقایسه قرار گرفت. اثر دو نوع سوخت مختلف گلایسین و اوره و نیز استفاده همزمان از هر دو نوع سوخت مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه‌های فیزیکی محصولات تولیدی به کمک آنالیزهای XRD، PSA و FESEM ارزیابی شد. در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده‌ی پایین، محصول نهایی اکسید نیکل در هر دو سوخت گلایسین و اوره بود. با افزایش این نسبت ذرات نیکل در کنار اکسید نیکل تشکیل شد. به طور کلی اندازه ذرات نمونه‌های سنتز شده با گلایسین کمتر از نمونه‌های سنتز شده با اوره است. با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده در هر دو نوع سوخت، اندازه ذرات به علت تغییر ترکیب شیمیایی و کاهش دمای آدیاباتیک افزایش می‌یابد. کم‌ترین اندازه ذره بدست آمده در نمونه‌ی سنتز شده با نسبت ٪۷۵ گلایسین و ٪۲۵ اوره بدست آمد که مقدار آن برابر ۳۵ نانومتر می‌رسد. مورفولوژی اکسید نیکل و نیکل در نسبت‌های مختلف با یک دیگر مورد مقایسه قرار گرفت. ذرات اکسید نیکل به نسبت نیکل ریزتر و دارای تخلخل بیش‌تری هستند.*

واژه‌های کلیدی سنتز احتراقی در محلول، نیکل، اکسید نیکل، ترمودینامیک، اوره، گلایسین.

مقدمه

الکتروکاتالیست‌های نیکل و اکسید نیکل با توجه به پایداری بالای آن‌ها در محیط‌های قلیایی و سرعت بالای واکنش‌ها، از جمله کاتالیست‌های مناسب برای پیل‌های سوختی می‌باشند. روش‌های مختلفی برای سنتز نیکل و اکسید نیکل وجود دارد. این کاتایست‌ها معمولاً به کمک روش‌های رسوب همزمانی و رسوب شیمیایی بر روی زیرلایه‌های کربنی، گرافیتی، پلیمری و... می‌نشینند چگونگی روش سنتز این کاتالیست سبب تغییر مورفولوژی و به تبع آن تغییر خواص فیزیکی و تغییر فعالیت الکتروکاتالیستی آن می‌گردد [1-3].

به عنوان مثال تولید الکتروکاتالیست Ni-NiO از پیش ماده‌های نیکل فسفات و سدیم هیپوفسفات به کمک روش هیدروترمال و استفاده از حلال دی متیل فرمامید و عملیات حرارتی، ساختار گل شکل با سطح ویژه‌ی بالا بدست آمده است که خواص الکتروکاتالسیت خوبی دارد [4].

تولید کاتالیست نیکل- اکید نیکل به سه صورت اتفاق می‌افتد، تولید یک مرحله‌ای نیکل-اکسید نیکل، تولید اکسید نیکل و سپس احیاء آن به نیکل، تولید نیکل و سپس اکسید کردن آن برای تولید اکسید نیکل. روش‌های متعدد سنتز مانند سل ژل، احتراقی، تجزیه حرارتی، ماکرویو و رسوب دهی از جمله روش‌های موثر در تولید الکتروکاتالیست‌های نیکل- اکسید نیکل است که در هرکدام یکی از مکانیزم‌های گفته شده به کار گرفته شده است. به طور مثال در روش

*تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۷/۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۱۱/۱۲ می‌باشد.

(۱) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
(۲) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
Email: mirjalili@um.ac.ir
(۳) استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
(٤) استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
(۵) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

تجریه حرارتی، نیترات نیکل به همراه پیش ماده‌های پلیمری تحت فرآیند کلسینه کردن در دمای بالا فرار گرفته و محصول نهایی فوم نیکل مورد استفاده به عنوان الکتروکاتالیست در اپلیکیشن‌های مختلف است [5].

از دیگر روش‌های تولید Ni-NiO-C استفاده از روش هیدروترمال و کلسینه کردن در محیط حاوی گاز هیدروژن است که منجر به تشکیل ساختار پوسته–هسته ای این کامپوزیت می‌گردد [6].

یکی از روش‌های سنتز نیکل و اکسید آن استفاده از روش رفلاکس و رسوب‌دهی است که در آن با استفاده از دو ماده کاهنده برای رسوب دهی نیکل از پیش ماده نیترات نیکل استفاده شده است [7]. در روش دیگر، کامپوزیت نیکل–اکسید نیکل–کربن با کمک سنتز احتراقی تولید شده است. در این روش از پیش ماده کلرید نیکل آبدار ($NiCL_6.6H_2O$) استفاده شده است. این پیش ماده داخل اتانول ریخته می‌شود و با مگنت هم زده می‌شود. سپس داخل مخزن چراغ سوز ریخته شده و می‌سوزد. در نهایت محصول سیاه رنگ تولید شده را با اتانول و آب چند مرتبه شست و شو داده و خشک می‌گردد. برای کنترل بیش‌تر شرایط سنتز از اتیلن گلیکول استفاده شده است که به حلال اضافه می‌شود. برای تولید اکسید نیکل، محصول باید کلسینه شود. محصول این سنتز کامپوزیت Ni-NiO-C خواهد بود. در اثر سوختن اتانول در دمای بالا، Ni^{+2} به Ni احیا می‌شود. هنگامی که Ni تشکیل می‌شود، دمای احتراق نیز کاهش می‌یابد. در این مرحله به جای تبدیل Ni^{+2} به Ni، اکسید نیکل تولید می‌شود. همچنین بر اثر سوخت ناقص اتانول مقداری کربن در نمونه به وجود خواهد آمد که در نهایت کامپوزیت Ni-NiO-C بدست می-آید. در این کامپوزیت ریز بودن اندازه حفرات و بالا بودن سطح ذرات منجر به افزایش خاصیت الکتروکاتالیستی شده است [8].

روش دیگر تولید کاتالیست نیکل و اکسید نیکل سنتز احتراقی در محلول است. در این روش واکنش هتروژن گرمازایی که سبب تولید انواع مختلف مواد در مقایس نانو می‌شود، رخ می‌دهد. در واقع سنتز احتراقی در محلول یک واکنش خود به خودی است که بین اکسید کننده و سوخت در دمای بالا و در زمانی کوتاه صورت می‌گیرد [9].

از این روش برای تولید اکسیدها، فلزات و سولفیدها به کار گرفته می‌شود. تولید مقدار زیادی مول گازی تشکیل شده بر اثر انجام واکنش، یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد این روش سنتز است. از این روش سنتز برای تولید مواد پیشرفته مورد نیاز در صنعت انرژی مانند ابر خازن‌ها، باتری‌ها سلول‌های سوختی استفاده می‌شود. از طرفی مواد بدست آمده از این روش به عنوان کاتالیست‌های مورد استفاده در اصلاح هیدروکربن‌ها استفاده می‌شود. از طرفی این مواد می‌تواند خاصیت نوری خوبی داشته باشد و در زمره کاربردهای مواد نیمه رسانا قرار بگیرد. همچنین می‌توان از این روش برای تولید فاز با ترکیب مشخص بدون انجام فرآیند کلسینه کردن استفاده کرد. محصولات نهایی بدست آمده از این روش سنتز، معمولاً در ابعاد نانو هستند. پس از اضافه کردن پیش‌ماده‌ها به نسبت‌های مشخص، مقدار زیادی گاز، نظیر کربن دی اکسید، نیتروژن و بخار آب تولید می‌شود که سبب نانو شدت ذرات می‌گردد [10-8].

از جمله عوامل موثر در این روش سنتز، نوع سوخت ا ست که از انواع مختلف آن می‌توان به سوخت گلایسین، اوره و سیتریک اسید اشاره کرد. اکسید کننده در این روش سنتز نیترات آبدار فلزات است. انرژی محرکه‌ی این سیستم در واقع کاهش انرژی آزاد گیبس است که از طریق تبدیل انرژی شیمیایی به گرما تأمین می‌شود [9].

با توجه به نوع نیترات و مقدار و نوع سوخت، دما و سرعت احتراق واکنش تغییر می‌کند که تاثیر مستقیمی در نوع مورفولوژی و اندازه ذرات خواهد داشت. آنتالپی تشکیل مواد یکی از عوامل تاثیر گذار در اندازه ذرات در روش سنتز احتراقی در محلول است. منفی تر بودن آنتالپی تشکیل سبب کاهش اندازه ذرات می‌گردد. آنتالپی تشکیل سوخت گلایسین (KJ/mol ۵٦٦–) به نسبت سوخت اوره (KJ/mol ۳۳۳–) کمتر است و لذا دمای آدیاباتیک بیش‌تری هم خواهد داشت. لذا اندازه ذرات تولید شده با گلایسین از اندازه ذرات تولید شده با اوره کمتر خواهد بود [11].

از جمله عوامل موثر دیگر در اندازه ذرات در متد سنتز احتراقی در محلول طول زنجیره پلیمری است. با افزایش طول زنجیره‌ی پلیمری، مقدار گاز تولید شده حین احتراق

بیش‌تر بوده و گرمای خارج شده از سیستم به واسطه‌ی خروج گاز بیش‌تر زیادتر خواهد بود لذا اندازه ذرات تولیدی کمتر خواهد بود. البته طول زنجیره‌ی گلایسین و اوره تقریباً برابر است و لذا اثری در اندازه ذرات نخواهد داشت [11].

در این روش برای تهیه‌ی پودر نیکل-نیکل اکساید، پیش ماده نیترات نیکل به همراه گلایسین در نسبت‌های مختلف سوخت به اکسید کننده، در آب دیونیزه حل شده و هم‌زده می‌شود. در نهایت با حرارت دادن و خشک شدن رطوبت، واکنش سنتز شروع شده که همراه با احتراق است. ساختار حاصله از این روش پر از تخلخل است و اندازه ذرات در آن به کمتر از ۵۰ نانومتر می‌رسد. در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده‌ی پایین اکسید نیکل تولید می‌شود و هرچقدر این نسبت افزایش پیدا کند مقدار فاز نیکل نیز افزایش پیدا می‌کند [12].

تولید نیکل و اکسید نیکل به روش سنتز احتراقی در محلول، با دو نوع سوخت مختلف اوره و گلایسین در اتمسفر هوا سنتز شده است. در سوخت گلایسین فاز نیکل و اکسید نیکل به شکل جداگانه تولید شده است و اندازه ذرات پودر تولید شده به ۳۵ نانومتر می‌رسد. این در حالی است که با سوخت اوره هر فازها به صورت مجزا تولید نشده است [13].

در کار حاضر تلاش شده است تا با کمک روش سنتز احتراقی در محلول، مخلوط پودری نیکل-اکسید نیکل سنتز شود. بدین منظور از دو نوع سوخت اوره و گلایسین در نسبت‌های مختلف سوخت به اکسید کننده استفاده شده است. هم‌چنین تاثیر استفاده هم‌زمان از هر دو سوخت مورد بررسی قرار گرفته است. رسیدن به مخلوط پودری نیکل و اکسید نیکل با ابعاد نانومتری و سطح ویژه بالا، بررسی اثر تغییر دمای آدیاباتیک بر اندازه ذرات و ترکیب شیمیایی محصولات نهایی از جمله اهداف و نوآوری‌های کار حاضر بوده است.

روش انجام پژوهش

برای تولید پودرهای نیکل و اکسید نیکل از نیترات نیکل آبدار ($Ni(NO_3)_2*6H_2O$) خریداری شده از Alfa Aesar با خلوص ۹۸٪ به عنوان پیش ماده‌ی اکسید کننده استفاده شده است. از دو نوع متفاوت سوخت، گلایسین و اوره، خریداری شده از شرکت‌های SAMCHUN و Neutron با خلوص ۹۹٪ به عنوان عامل احیاء کننده، استفاده شده است.

برای محاسبه‌ی مقادیر مشخص سوخت و اکسید کننده، ابتدا با کمک نمودارهای ترمودینامیکی (نمودار تغییرات دمای آدیاباتیک با نسبت سوخت به اکسید کننده)، مناطق پایداری اکسید نیکل و نیکل را مشخص کرده و سپس مقادیر مناسب سوخت به اکسید کننده انتخاب شده است. نسبت‌های انتخابی در شرایط آزمایش در جدول (۱) مشخص شده است.

جدول ۱ شرایط و کدگذاری نمونه‌ها

نام سوخت	نسبت مولی سوخت به اکسید کننده	کد نمونه
گلایسین	۰/۲۵	G -۰/۲۵
	۰/۵	G -۰/۵
	۰/۸۳	G -۰/۸۳
	۱/۱۱	G -۱/۱۱
	۱/۳۳	G -۱/۳۳
	۲/٦٦	G -۲/٦٦
	۳/۳۲۵	G -۳/۳۲۵
اوره	۰/۵	U -۰/۵
	۱/٦٦۷	U -۱/٦٦۷
	۲	U -۲
	۲/۵	U -۲/۵
	۳	U -۳
	٤	U -٤
	۵	U -۵
	٦	U -٦
	۷	U -۷
گلایسین و اوره	۱/۵	Gly۵۰٪+U۵۰٪
	۱/۵۸	Gly۷۵٪+U۲۵٪
	۱/٤۱	Gly۲۵٪+U۷۵٪

حال برای انجام سنتز، ابتدا مقادیر مشخص نیترات نیکل، در ۵ سی سی آب دیونیزه ریخته شده و به مدت ۱۰ دقیق هم زده می شود. سپس مقدار مشخص سوخت به آن اضافه شده و ۱۰ دقیقه دیگر هم زده می‌شود. سپس محلول روی هات پلیت قرار داده شده تا آب آن تبخیر شده و به

صورت ژل درآید. در این شرایط دمای ژل تا حدود ۳۰۰°C افزایش می‌یابد که منجر به شـــروع واکنش می‌گردد. پس از انجام واکنش و ایجاد احتراق، پودرهای تولید شـــده، جمع آوری شده و با آب مقطر شست و شو می شوند تا کاملا نیترات‌های واکنش داده نشده، در آب حل شوند و از پودر جدا شـوند و رنگ محلول باقی مانده کاملاً بی رنگ باشـد. سپس پودرها را در آون در دمای ۶۰ °C به مدت ۱ ساعت قرار داده تا پودرها خشک شوند.

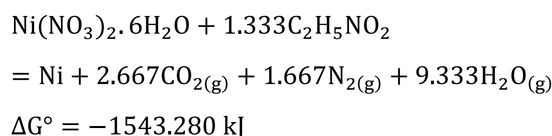
برای بررســی خواص فیزیکی و الکتروشــیمیایی پودر های تولید شـــده، پودرها نرم ســـاب شـــده‌اند. آزمون‌های مشخصه‌یابی XRD (Philips X'pert) با اشعه Cu (K_α)، و آنالیز اندازه ذرات با دستگاه Cordouan مدل Vasco3 انجام شده است.

نتایج و بحث

بررسی‌های ترمودینامیکی

به منظور بهینه‌سازی متغیرهای سنتز احتراقی در محلول برای تولید پودرهای نیکل و اکسید نیکل، از جمله نسبت سوخت به اکسیدکننده (F/O)، محاسبات ترمودینامیکی با هدف محاسبه مقادیر استوکیومتری و محاسبه دمای آدیاباتیک سیستم صورت گرفت. برای این منظور، ابتدا واکنش‌ها را نوشته و سپس محاسبات ترمودینامیکی برای بررسی دمای آدیاباتیک به کمک نرم افزار HSC نسخه ششم صورت گرفته است. رابطه‌های زیر واکنش‌های انجام شده حین سنتز احتراقی را نشان می‌دهد.

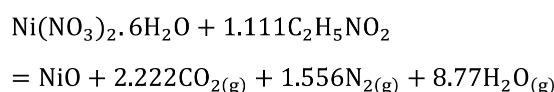
واکنش تولید نیکل با گلایسین:



$$Ni(NO_3)_2.6H_2O + 1.333C_2H_5NO_2 = Ni + 2.667CO_{2(g)} + 1.667N_{2(g)} + 9.333H_2O_{(g)}$$
$$\Delta G° = -1543.280\ kJ$$

(۱)

واکنش تولید اکسید نیکل با گلایسین:

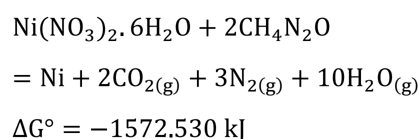


$$Ni(NO_3)_2.6H_2O + 1.111C_2H_5NO_2 = NiO + 2.222CO_{2(g)} + 1.556N_{2(g)} + 8.77H_2O_{(g)}$$

$$\Delta G° = -1482.302\ kJ$$

(۲)

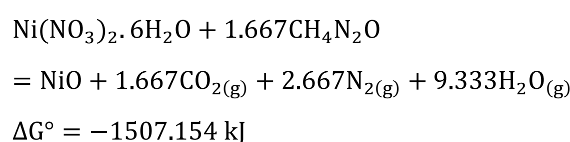
واکنش تولید نیکل با سوخت اوره:



$$Ni(NO_3)_2.6H_2O + 2CH_4N_2O = Ni + 2CO_{2(g)} + 3N_{2(g)} + 10H_2O_{(g)}$$
$$\Delta G° = -1572.530\ kJ$$

(۳)

واکنش تولید اکسید نیکل با سوخت اوره:



$$Ni(NO_3)_2.6H_2O + 1.667CH_4N_2O = NiO + 1.667CO_{2(g)} + 2.667N_{2(g)} + 9.333H_2O_{(g)}$$
$$\Delta G° = -1507.154\ kJ$$

(٤)

شکل(۱) تغییرات دمای آدیاباتیک با نسبت سوخت به اکسید کننده را برای دو نوع سوخت گلایسین و اوره نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود دمای آدیاباتیک تشکیل اکسید نیکل بیشتر از نیکل است. علت این امر، به مقادیر منفی آنتالپی تشکیل اکسید نیکل برمی‌گردد. مقدار آنتالپی تشکیل اکسید نیکل از نرم افزار HSC مستخرج شده است که برابر ۲٤۰ kJ/mol- است و آنتالپی تشکیل نیکل چون فلز خالص است برابر صفر می‌باشد. با توجه به منفی تر بودن آنتالپی تشکیل اکسید نیکل نسبت به نیکل فلزی، دمای آدیاباتیک اکسید نیکل بیش‌تر خواهد بود. محاسبات دمای آدیاباتیک با کمک نرم افزار HSC انجام شده است.

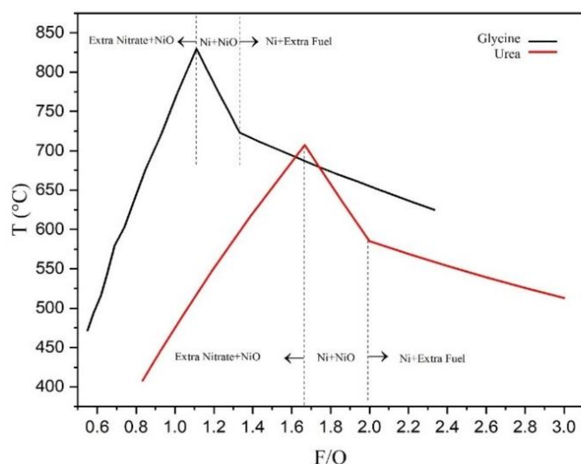
همانگونه که ملاحظه می‌شود با افزایش نسبت سوخت به اکسیدکننده در منطقه‌ی پایداری اکسید نیکل+ نیترات اضافه، در هر دو نوع سوخت، میزان دمای آدیاباتیک به شکل تدریجی افزایش پیدا می‌کند. در واقع وجود نیترات اضافه در این منطقه منجر به مصرف گرمای آزاد شده سیستم می‌شود و در نتیجه دمای نهایی سیستم را کاهش می‌دهد. لذا هرچقدر میزان سوخت به اکسید کننده کمتر باشد و میزان نیترات اضافه بیش‌تر باشد (حرکت به سمت چپ نمودار) دمای آدیاباتیک کمتر خواهد بود. در این منطقه با افزایش نسبت

سوخت به اکسید کننده، از درصد اکسید نیکل در محصول نهایی کاسته و به درصد نیکل افزوده می‌شود.

بیشینه دمای آدیاباتیک در نسبت سوخت به اکسید کننده متناظر با استوکیومتری واکنش تشکیل اکسید نیکل است. این نسبت استوکیومتری برای سوخت‌های گلایسین و اوره به ترتیب ۱/۱۱ و ۱/٦٧ است. پس از آن وارد منطقه پایداری همزمان نیکل و اکسید نیکل می‌شویم که همراه با کاهش دمای آدیاباتیک سیستم است. با توجه به منفی تر بودن آنتالپی تشکیل اکسید نیکل نسبت به نیکل فلزی، دمای آدیاباتیک واکنش سنتز اکسید نیکل بیش‌تر خواهد بود. لذا در منطقه‌ی مابین اکسید نیکل و نیکل که طبیعتاً هردوی آن‌ها در کنار هم تشکیل می‌شود، انتظار می‌رود با فاصله گرفتن از اکسید نیکل و نزدیک شدن به نیکل فلزی رفته رفته دمای آدیاباتیک کاهش یابد.

در نسبت های استوکیومتری ۱/۳۳ و ۲ به ترتیب برای سوخت‌های گلایسین و اوره، به صد در صد نیکل فلزی می‌رسد. پس از آن، با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده، وارد منطقه پایداری نیکل و سوخت اضافه می شود. حضور سوخت اضافه مشابه نیترات نیکل اضافه به منزله‌ی رقیق کننده عمل کرده و دمای آدیاباتیک سیستم را کاهش می‌دهد؛ لذا دمای آدیاباتیک با افزایش میزان سوخت اضافه در هر دو نوع سوخت رو به کاهش می‌گذارد.

در واقع دمای آدیاباتیک یک تخمین تئوری از دمای واقعی سیستم حین انجام واکنش است. البته قابل ذکر است که شرایط آزمایش هرگز آدیاباتیک نیست و لذا دمای واقعی سیستم از دمای محاسبه شده کمتر است. تلفات گرما از طریق خروج گازهای احتراقی، و جداره‌های ظرف، سبب کاهش دمای واقعی سیستم نسبت به مقادیر محاسبه شده خواهد بود. با این وجود، می‌توان انتظار داشت که ارتباط معناداری بین دمای آدیاباتیک سیستم و دمای واقعی آن وجود داشته باشد.

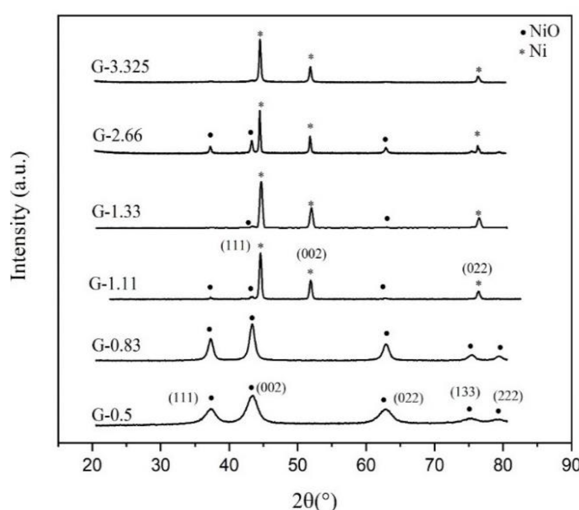


شکل ۱ نمودار ترمودینامیکی تغییرات دمای آدیاباتیک بر حسب نسبت سوخت به اکسید کننده در سیستم سنتز نیکل و اکسید نیکل با کمک دو نوع سوخت گلایسین و اوره.

بررسی‌های پراش پرتو X (XRD)

نتایج آزمون‌های XRD از محصولات پودری به دست آمده در نسبت‌های مختلف سوخت گلایسین به اکسید کننده درشکل (۲) نشان داده شده است. در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده کم، محصول نهایی اکسید نیکل است که با کاهش بیشتر این نسبت به ۰/۵ پیک‌ها قدری پهن‌تر می‌شوند که احتمالا ناشی از ریزشدن اندازه کریستالیت‌هاست. همانگونه که ملاحظه می‌شود در نسبت استوکیومتری تشکیل اکسید نیکل (F/O=۱/۱۱)، محصول غالباً نیکل است، که خلاف انتظار است. علت این اتفاق می‌تواند به دلیل عدم واکنش همه مقادیر نیترات نیکل و یا تجزیه حرارتی بخشی از آن باشد که سبب شده است نسبت سوخت به اکسید کننده در عمل به اندازه لازم برای تولید نیکل فلزی برسد. برای بررسی اثر نسبت سوخت به اکسید کننده‌های بالاتر، نسبت-های سوخت به اکسید کننده ۲/٦٦ و ۳/۳۲۵ نیز مورد بررسی قرار گرفته است. در این نسبت‌های سوخت به اکسید کننده محصول نهایی نیکل است. از طرفی با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده به علت کند سوزی واکنش، اکسید نیکل مشاهده می‌شود. این در حالی است که در نسبت ۳/۳۲۵ مدت زمان بیش‌تری نمونه بر روی هیتر باقی می‌ماند و

واکنش کامل می‌شود و نیکل خالص تولید می‌گردد. در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده بالاتر از ۱/۳۳ که نسبت استوکیومتری تشکیل نیکل فلزی است، به دلیل زیاد بودن مقدار سوخت که خاصیت احیائی دارد انتظار می‌رود محصول نهایی نیکل باشد. اما با توجه به اینکه ممکن است مقداری از سوخت به طور کامل وارد واکنش با نیترات نشود ملاحظه می‌شود که در این نسبت و حتی نسبت‌های بالاتر (۲/٦٦) هم‌چنان مقادیری اکسید نیکل تشکیل شده است. البته در نسبت ۳/۳۲۵ فقط نیکل قابل تشخیص است.



شکل ۲ نمودار XRD برای نمونه‌های پودری سنتز شده با نسبت‌های مختلف سوخت گلایسین به اکسید کننده

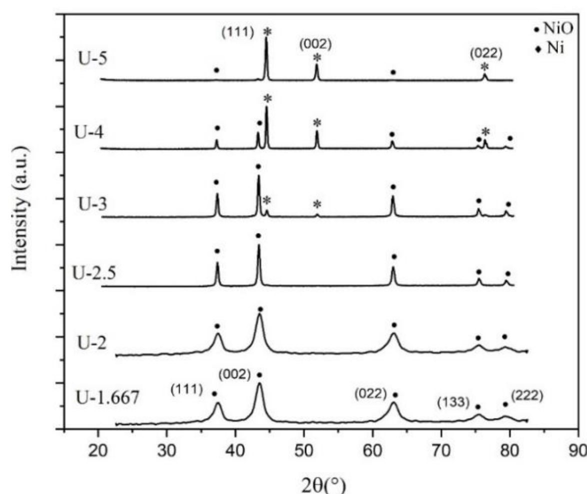
شکل(۳) نتایج XRD حاصل از سنتز پودر با سوخت اوره را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است، اوره نسبت به گلایسین خاصیت احیاء کنندگی کمتری از خود نشان داده است؛ به طوری که در نسبت‌های استوکیومتری تشکیل نیکل (F/O=۲) و حتی نسبت‌های بالاتر از آن (۲/۵ و ۳ =F/O)، مقدار نیکل تولید شده کم است. این پدیده می‌تواند ناشی از آن باشد که سوخت اوره نسبت به گلایسین در واکنش‌های سنتز به صورت ناقص مشارکت می‌کند. هر چند تفاوت آن‌ها در میزان واکنش با اکسیژن هوا نیز ممکن است در این پدیده مؤثر باشد.

با مقایسه مقادیر ΔG^{o} برای روابط مربوط به واکنش‌ها، مشاهده می‌شود مقادیر ΔG^{o} بسیار نزدیک به هم هستند؛ لذا تمایل ترمودینامیکی واکنش ها برای انجام شدن تقریباً یکسان است. بنابراین به نظر می‌رسد تفاوت عملکرد دو نوع سوخت عمدتاً به انرژی فعال سازی و سینتیک سوختن آن‌ها برگردد که نا شی از ساختار شیمیایی و نوع پیوندهای آن‌ها است.

سوخت گلایسین در واقع یک نوع آمینو اسید است که از یک گروه کربوکسیل (-COOH) و یک گروه آمینو ($-NH_2$) تشکیل شده است. در حالی که سوخت اوره در واقع نوعی آمید است که از دو گروه ($-NH_2$) متصل شده به یک کربونیل (C=O) تشکیل شده است. همانطور که از ساختار این سوخت‌ها پیدا است، مقدار قطبیت و واکنش پذیری این سوخت‌ها به دلیل نوع گروه‌های عاملی و ساختار شیمیایی کاملاً متفاوت است. لذا میزان احیاکنندگی گلایسین برابر (۹-) اوره برابر (٦-) است و سینتیک متفاوت آن‌ها در انجام واکنش، می‌تواند در عملکرد آن‌ها حین سنتز مؤثر باشد.

همانگونه که در شکل ۳) ملاحظه می‌شود، با افزایش نسبت سوخت اوره به اکسید کننده، از نسبت ۳ به بالاتر، مقادیری نیکل فلزی در کنار اکسید نیکل به دست آمده است؛ به طوری که در نسبت ۵ تقریباً همه محصول به صورت نیکل فلزی ظاهر شده است.

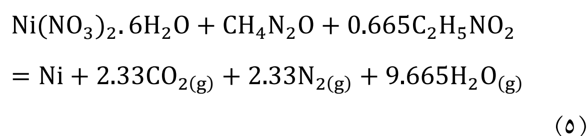
برای بررسی تأثیر استفاده همزمان از هر دو نوع سوخت بر خواص پودر به دست آمده، فرایند سنتز در سه حالت مختلف با نسبت‌های مساوی از هر دو سوخت گلایسین و اوره، نسبت ۲۵٪ گلایسین- ۷۵٪ اوره، و نسبت ۲۵٪ اوره- ۷۵٪ گلایسین نیز انجام گرفت. برای این منظور، استوکیومتری واکنش‌ها به منظور تولید نیکل فلزی در نظر گرفته شد.



شکل ۳ نمودار XRD برای نمونه‌های پودری سنتز شده با نسبت‌های مختلف سوخت اوره به اکسید کننده

واکنش‌های انجام شده در نسبت استوکیومتری نیکل برای هر دو سوخت اوره و گلایسین با درصدهای مختلف از هر سوخت در زیر نوشته شده است:

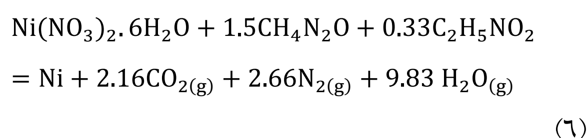
۵۰ درصد گلایسین و ۵۰ درصد اوره:



$$Ni(NO_3)_2.6H_2O + CH_4N_2O + 0.665C_2H_5NO_2 = Ni + 2.33CO_{2(g)} + 2.33N_{2(g)} + 9.665H_2O_{(g)}$$

(۵)

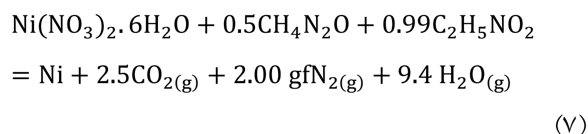
۲۵ درصد گلایسین و ۷۵ درصد اوره:



$$Ni(NO_3)_2.6H_2O + 1.5CH_4N_2O + 0.33C_2H_5NO_2 = Ni + 2.16CO_{2(g)} + 2.66N_{2(g)} + 9.83\ H_2O_{(g)}$$

(٦)

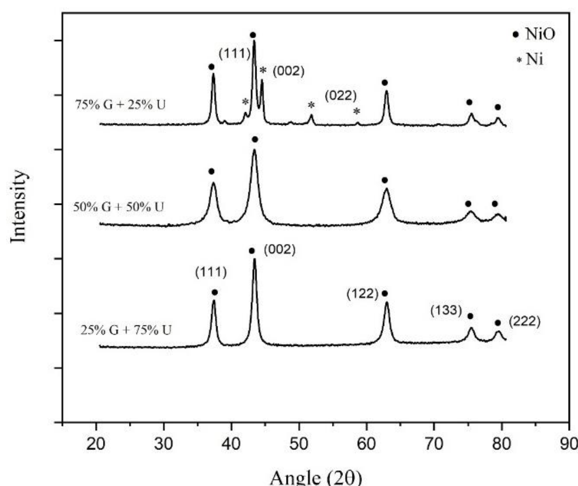
۷۵ درصد گلایسین و ۲۵ درصد اوره:



$$Ni(NO_3)_2.6H_2O + 0.5CH_4N_2O + 0.99C_2H_5NO_2 = Ni + 2.5CO_{2(g)} + 2.00\ gfN_{2(g)} + 9.4\ H_2O_{(g)}$$

(۷)

شکل (٤) نتایج آزمون XRD این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است در مخلوط سوخت‌ها در نسبت‌های مساوی و نیز نسبت ۲۵ درصد گلایسین-۷۵٪ اوره، تنها اکسید نیکل تولید شده است که بر خلاف استوکیومتری واکنش برای تولید نیکل است. این پدیده همانگونه که قبلا نیز در نتایج حاصل از سنتز با سوخت اوره مشاهده شد، می‌تواند به واکنش پذیری ضعیف‌تر سوخت اوره برگردد. در حالی که با افزایش مقدار سوخت گلایسین به ۷۵ درصد، پیک‌های نیکل نمایان می‌شوند و ذرات نیکل و اکسید نیکل در کنار هم حضور خواهند داشت.



شکل ٤ نمودار XRD برای نمونه‌های پودری سنتز شده با مخلوط سوخت‌های گلایسین و اوره.

محاسبه اندازه کریستالیت پودر سنتز شده

برای محاسبه اندازه کریستالیت پودرهای مختلف نیکل و اکسید نیکل سنتز شده در نسبت‌های مختلف سوخت به اکسید کننده از روش‌های ویلیامسون-هال و ریتویلد استفاده شد. رابطه زیر که به رابطه‌ی ویلیامسون-هال معروف است، برای تعیین اندازه کریستالیت و کرنش شبکه مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این رابطه پهنای پیک (β_{tot}) ناشی از ریز شدن اندازه کریستالیت (β_L) و کرنش شبکه (β_e) است که با زاویه پراش و شدت پراش، اندازه کرنش شبکه و اندازه ذرات مرتبط است. مطابق رابطه زیر تغییرات $\beta_{tot}\cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ خطی است. در این رابطه، θ زاویه براگ، $\frac{K\lambda}{L}$ عرض از مبدا و C_ε شیب خط $\beta_{tot}\cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ می‌باشد که به کمک آن‌ها مقدار اندازه کریستالیت و کرنش شبکه محاسبه می‌گردد [14].

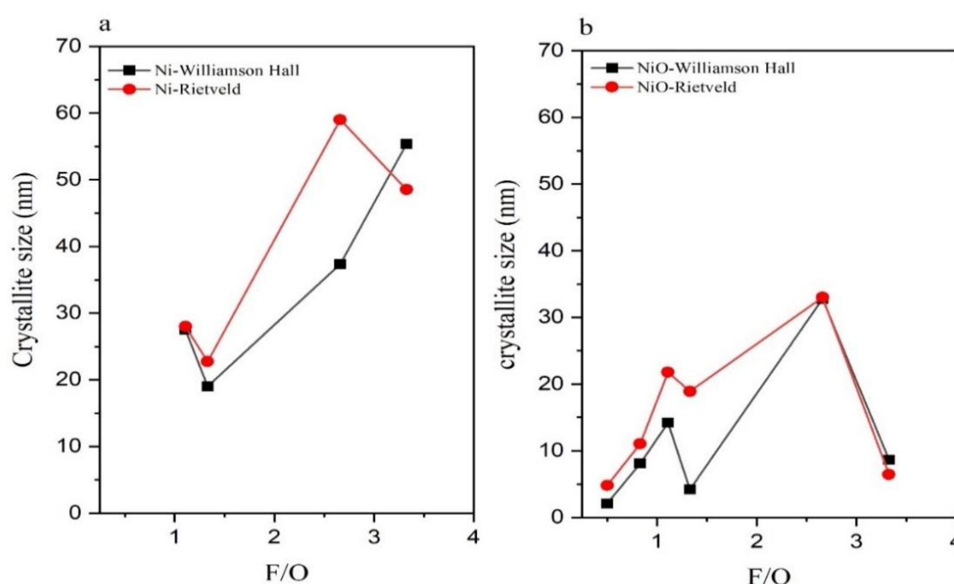
$$\beta_{tot} = \beta_e + \beta_L = C_\varepsilon \tan\theta + \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (۸)$$

$$\beta_{tot}\cos\theta = C_\varepsilon \sin\theta + \frac{K\lambda}{L} \quad (۹)$$

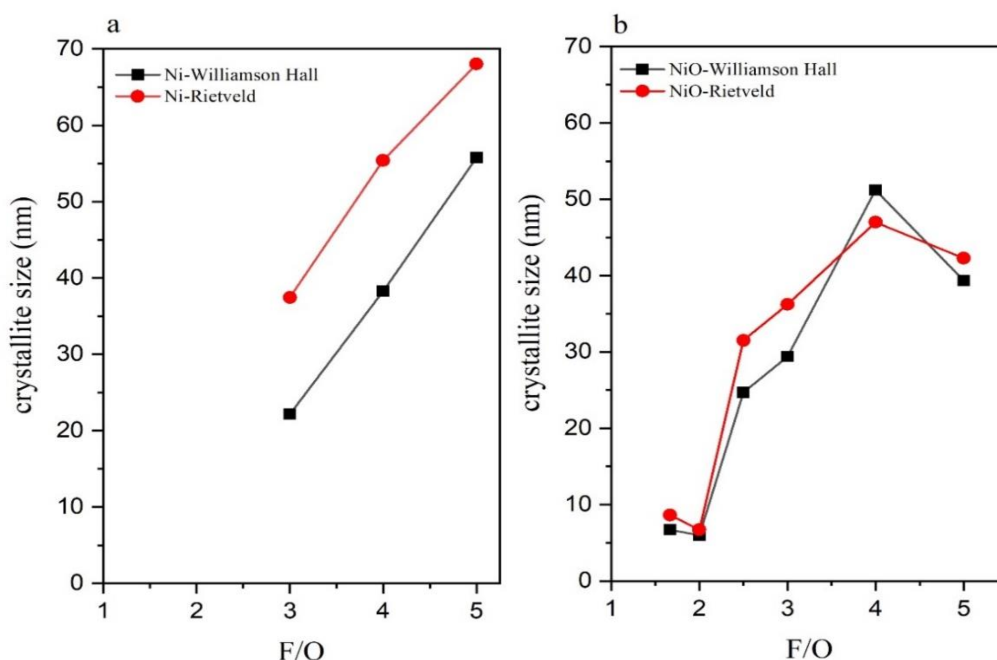
در این روابط، L، اندازه کریســـتالیت‌ها، λ طول موج ا شعه تابیده شده و K، فاکتور شکل ذرات ا ست که معمولاً ۰/۸۹ در نظر گرفته می‌شـــود. رابطه‌ی بالا، خطی اســـت با شـــیب C_ε و عرض از مبدا $\frac{K\lambda}{L}$. حال با رســـم این خط و محاســـبه‌ی عرض از مبدا، می‌توان مقدار اندازه کریســـتالیت (L) را محاسبه کرد.

در روش ریتویلد نیز، اساس محاسبات استفاده از روش کمترین مربعات غیر خطی است که نتایج آن با کمک نرم افزار XPert محاسبه شده است.

شکل (۵ و٦) تغییرات اندازه کریستالیت‌های نیکل و اکسید نیکل به دست آمده به کمک روش ویلیامسون–هال و ریتویلد را نشان می‌دهد که بر حسب نسبت سوخت به اکسید کننده رسم شده است. اندازه کریستالیت اکسید نیکل در نمونه‌های سنتز شده با سوخت گلایسین در نسبت‌های بالاتر کمتر از نمونه‌ها اکسید نیکل سنتز شده با سوخت اوره است؛ هم‌چنین در هر دو سوخت، پودر نیکل نسبت به اکسید نیکل اندازه کریستالیت بیش‌تری دارد. این در حالی است که اندازه کریستالیت‌های نیکل سنتز شده با هر دو سوخت تقریباً یکسان است. هم‌چنین با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده تا نسبت ۵ در سوخت اوره، اندازه کریستالیت هم در اکسید نیکل و هم نیکل افزایش پیدا می‌کند؛ هر چند به نظر می‌رسد در مقادیر بالای نسبت سوخت به اکسید کننده، اندازه کریستالیت پودر اکسید نیکل رو به کاهش گذاشته است. به طور کلی می‌توان گفت، در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده که همراه با بیشترین دمای آدیاباتیک بوده است، در سوخت گلایسین نسبت ۰/۸۳ و سوخت اوره نسبت ۲، اندازه کریستالیت پودر سنتز شده کمینه و برابر ۵ نانومتر است. در شرایطی که دمای آدیاباتیک بیشتر است، احتراق گرمازایی بیشتری داشته و سرعت انجام واکنش و کامل شدن واکنش بالاتر است. لذا افزایش دمای آدیاباتیک منجر به کاهش زمان فرآیند می‌گردد. در نتیجه محصولات زمان کمتری را در دمای بالا تجربه می‌کنند و فرصت رشد کمتری می‌یابند.



شکل ۵ تغییرات اندازه کریستالیت نیکل و اکسید نیکل برای سوخت گلایسین که به دو روش ویلیامسون–هال و ریتویلد محاسبه شده است. (a) اندازه کریستالیت پودر نیکل با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده در سوخت گلایسین، (b) اندازه کریستالیت پودر اکسید نیکل با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده در سوخت گلایسین



شکل ٦ تغییرات اندازه کریستالیت نیکل و اکسید نیکل برای سوخت اوره که به دو روش ویلیامسون-هال و ریتویلد محاسبه شده است. (a) اندازه کریستالیت پودر نیکل با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده در سوخت اوره، (b) اندازه کریستالیت پودر اکسید نیکل با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده در سوخت اوره

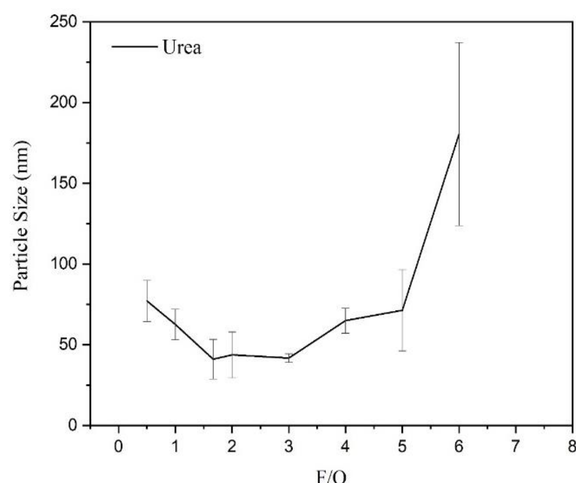
اندازه ذرات پودر سنتز شده به روش آنالیز اندازه ذرات (PSA)

شکل (۷ و ۸) اندازه ذرات را با تغییرات نسبت سوخت اوره و گلایسین به اکسید کننده نشان می‌دهد. کمینه اندازه ذره تولید شده به کمک سوخت گلایسین کمتر از کمینه‌ی اندازه ذره تولید شده با سوخت اوره است. علت این پدیده به بیش‌تر بودن دمای آدیاباتیک در سنتزهای صورت گرفته با سوخت گلایسین برمی‌گردد. همانگونه که اشاره شد، افزایش دمای آدیاباتیک می‌تواند منجر به افزایش سرعت احتراق و نیز افزایش سرعت آزاد شدن گازهای احتراقی و در نتیجه پراکنده شدن ذرات پودری گردد. لذا در این شرایط زمان برای رشد و به هم پیوستن و اگلومره شدن ذرات کمتر است.

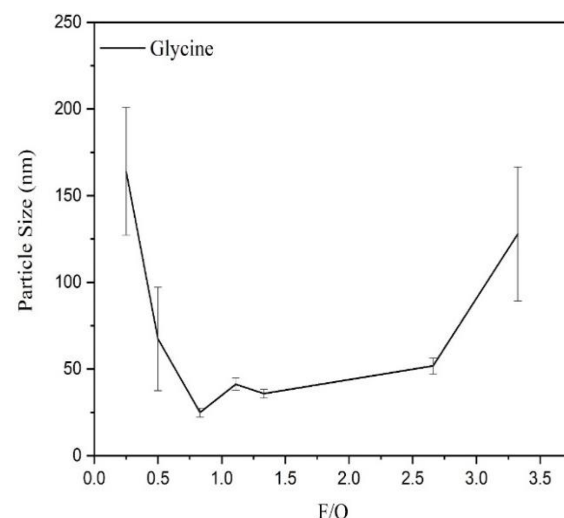
همانگونه که ملاحظه می شود، کم‌ترین اندازه ذرات در سوخت اوره به نسبت سوخت به اکسید کننده ۱/٦٦۷ تا ۳ بر می‌گردد؛ در حالی که در حالت تئوری بیش‌ترین دمای آدیاباتیک برای نسبت ۱/٦٦۷ است. با توجه به نتایج XRD (شکل ۳)، ملاحظه می‌شود که تا نسبت‌های سوخت به اکسید کننده ۲ و ۲/۵ هنوز اثری از نیکل وجود ندارد و این بدان معناست که تشکیل کامل اکسید نیکل تا نسبت‌های بالاتر ادامه پیدا کرده است. این امر ممکن است به دلیل عدم واکنش مقادیری از سوخت و یا مداخله اکسیژن هوا در حین سنتز باشد. به هر حال، به نظر می‌رسد با توجه به تشکیل کامل اکسید نیکل در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده ۲ و ۲/۵، دمای عملی احتراق در این نسبت‌ها بیشتر از دیگر حالت‌ها باشد. لذا انتظار می‌رود اندازه ذرات پودر سنتز شده در این نسبت‌ها کمتر باشد.

در پودرهای سنتز شده با کمک سوخت گلایسین، ملاحظه می‌شود که کمترین اندازه ذرات مربوط به نمونه با نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۸۳ است؛ در حالی که به لحاظ تئوری بیشترین دمای آدیاباتیک مربوط به نسبت ۱/۱۱ است. با توجه به نتایج XRD پودر سنتز شده با سوخت گلایسین، ملاحظه می‌شود که نسبت ۱/۱۱ همراه با تولید نیکل فلزی بوده است که خلاف استوکیومتری واکنش در این

نسبت است. علت آن می‌تواند به مشارکت ناقص نیترات نیکل در واکنش و یا تجزیه حرارتی آن برگردد. به هر حال، این بدان معناست که در عمل بیشترین دمای احتراق در این نسبت حاصل نشده است. با توجه به این که در نسبت ۰/۸۳، محصول سنتز کاملاً اکسید نیکل است، می‌توان نتیجه گرفت بیشترین دمای احتراق نیز مربوط به این نسبت بوده است. لذا در این نسبت، کمترین اندازه ذرات پودر حاصل شده است.



شکل ۷ تغییر اندازه ذرات پودرهای سنتز شده با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده برای دو نوع سوخت اوره.



شکل ۸ تغییر اندازه ذرات پودرهای سنتز شده با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده برای دو نوع سوخت گلایسین

جدول (۲) تغییر اندازه ذرات با تغییر درصد سوخت گلایسین و اوره را نشان می‌دهد. در استفاده هم زمان از هر دو سوخت، نمونه‌ی سنتز شده با ترکیب ٪ ۷۵ گلایسین و ٪ ۲۵ اوره (٪۷۵G+٪۲۵U) دارای کمترین اندازه ذره است که به دلیل بالا بودن درصد گلایسین و به تبع آن بالا بودن دمای آدیاباتیک است.

جدول ۲ تغییر اندازه ذرات برای نمونه‌های سنتز شده با دو سوخت گلایسین و اوره به صورت هم زمان

اندازه ذرات (nm)	کد نمونه
۷۳/۸۹ ± ۲۱/۱	٪۵۰G+٪۵۰U
۵٤/۰۱ ± ٤/۵	٪۲۵G+٪۷۵U
۲۸/۵٤ ± ۲/۷۹	٪۷۵G+٪۲۵U

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)

شکل (۹- الف) نشان دهنده‌ی ریزساختار به‌هم پیوسته و شبکه‌ای نمونه‌ی G-۰/۸۳ است. این نمونه متشکل از اکسید نیکل و مقدار محدودی نیکل است که رنگ نیکل به علت سنگین‌تر بودن این فلز، سفید رنگ است. همانطور که مشاهده می‌شود به علت بالا بودن دمای احتراق در این روش سنتز، ذرات اگلومره شده و به یکدیگر چسبیده‌اند. وجود حفرات زیاد به علت خروج گازهای احتراقی است که مورفولوژی آن‌ها را متخلخل کرده است.

شکل (۹-ب) ساختار نمونه‌ی G-۳/۳۲۵ را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از XRD نشان داد این نمونه حاوی ۱۰۰٪ نیکل است. مورفولوژی این ذرات به نسبت نمونه‌ی G-۰/۸۳ کاملاً متفاوت است. اندازه ذرات نیکل درشت است و ذرات به یکدیگر زینتر شده‌اند. علت بزرگ بودن ذرات در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده‌ی بالا، کم بودن دمای آدیاباتیک است که منجر به افزایش زمان احتراق و درشت شدن اندازه ذرات شده است. در واقع هنگامی که دمای آدیاباتیک کم است، سرعت انجام واکنش کندتر است و لذا

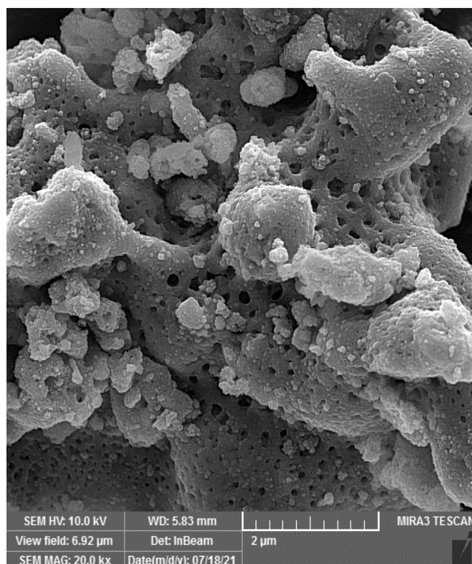
ذرات تشکیل شده زمان بیش‌تری را در دمای بالا تجربه می‌کنند که این امر منجر به رشد ذرات و درشت شدن آن‌ها و هم‌چنین اگلومره شدن آن‌ها می‌گردد. پایین بودن نقطه‌ی ذوب نیکل (١٤٥٥°C) نسبت به اکسید نیکل (٦٠٠°C) باعث شده است ذرات پودر سنتز شده در این حالت بیش از نمونه‌های اکسید نیکل زینتر گردند. مضافاً با کند شدن انجام واکنش، سرعت تولید گازهای احتراق کاهش یافته که به نوبه‌ی خود تخلخل محصول را کاهش می‌دهد. لذا حجم حفرات در این نمونه به نسبت نمونه‌ی G-۰/۸۳ بسیار کم‌تر است.

شکل (۱۰-الف) تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ی U-۲ را نشان می‌دهد. نتایج XRD این ذرات نشان داد محصول نهایی این نمونه اکسید نیکل است. اندازه ذرات سنتز شده در این نمونه نسبت به نمونه‌ی G-۰/۸۳ قدری درشت‌تر است (شکل۷). با این وجود تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد که میزان تخلخل در نمونه‌ی U-۲ بیش‌تر است که منجر به افزایش سطح ویژه آن می‌گردد. علت تخلخل بالاتر موجود در این نمونه، زیادتر بودن مول گازهای احتراقی تشکیل شده در حین سنتز با اوره است.

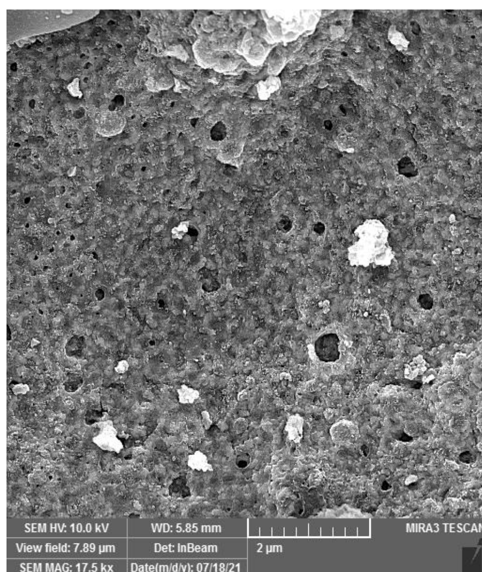
شکل (۱۰- ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ی U-٤ را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز XRD این نمونه نشان داده است که این نمونه از نیکل و اکسید نیکل در کنار هم تشکیل شده است..

شکل (۱۰-ج) ساختار نمونه‌ی U-٦ را نشان می‌دهد. این نمونه با مقدار بالایی از سوخت سنتز شده است. مورفولوژی ذرات نیکل در این نمونه، کاملاً با ذرات نیکل در نمونه‌های G-۳/۳۲۵ و U-٤ متفاوت است.

شکل (۱۱) نمونه‌ی سنتز شده با هر دو سوخت گلایسین با نسبت٪۷۵ و اوره ٪۲۵ (G-٪۷۵U ٪۲۵) را نشان می‌دهد که ذرات اگلومره شده و بسیار متخلخل را نشان می‌دهد.

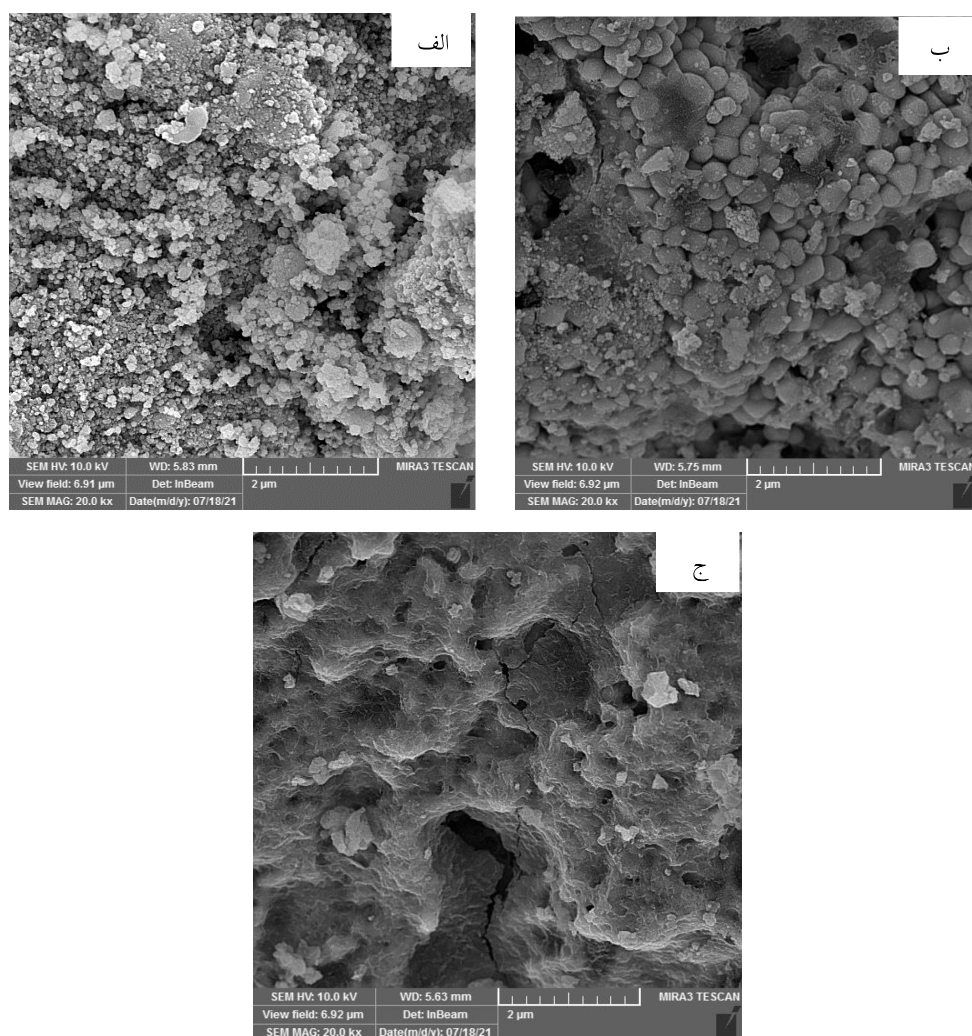


(الف)

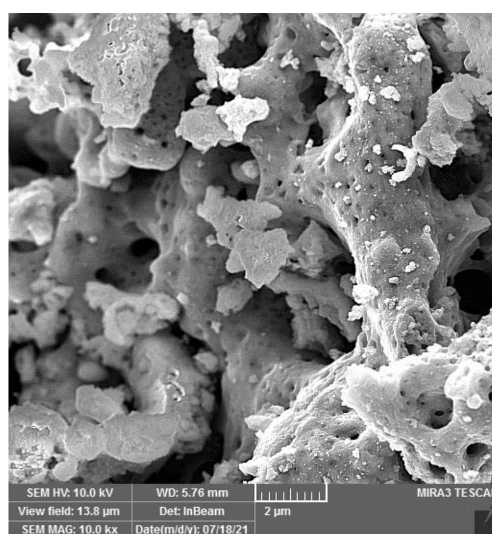


(ب)

شکل ۹ تصاویر FESEM نمونه‌ی سنتز شده با گلایسین (الف) نمونه‌ی G-۰/۸۳ و (ب) G-۳/۳۲۵



شکل ۱۰ تصاویر FESEM نمونه‌ی سنتز شده با اوره (الف) نمونه‌یU-۲ ، (ب) U-٤ و (ج) ٦- U



شکل ۱۱ تصاویر FESEM نمونه‌ی سنتز شده برای استوکیومتری نیکل با نسبت ۷۵٪ گلایسین و ۲۵٪ اوره

نتیجه‌گیری

مخلوط پودری نانو ذره‌ی Ni-NiO به روش سنتز احتراقی در محلول با کمک دو نوع سوخت گلایسین و اوره تولید شد. پودر به دست آمده از لحاظ فیزیکی و مورفولوژیکی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت که نتایج آن به شرح زیر می‌باشد:

۱. تأثیر دو نوع سوخت مختلف اوره و گلایسین و نسبت سوخت به اکسید کننده که از عوامل مؤثر در سنتز احتراقی در محلول است، مورد بررسی قرار گرفت. با انجام محاسبات ترمودینامیکی و مقایسه‌ی آن با نتایج اندازه ذرات، مشاهده شد با افزایش دمای آدیاباتیک، اندازه ذرات پودر حاصله کاهش یافته است. پودرهای سنتز شده با سوخت گلایسین نسبت به سوخت اوره، دمای آدیاباتیک بیش‌تری داشته و لذا اندازه ذرات کمتری از خود نشان داده است.

۲. نتایج نشان داد از بین نمونه‌های سنتز شده در نسبت‌های مختلف سوخت گلایسین به اکسید کننده، نمونه‌ی ۰/۸۳-G دارای کمترین اندازه ذره است که مقدار آن برابر nm ۲٤ می‌باشد. هم‌چنین در نسبت‌های مختلف سوخت اوره به اکسید کننده، مشاهده شد نمونه‌های U-۱/٦٦٧، U-۲ و U-۳ دارای کمترین اندازه ذره بوده است که کمینه آن به nm ٤۱ رسیده است.

۳. در هر نمونه با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده، نسبت نیکل به اکسید نیکل در محصول سنتز شده افزایش می‌یابد. در استفاده از سوخت گلایسین، نیکل تا نسبت‌های سوخت به اکسید کننده‌ی پایین‌تر از مقدار استوکیومتری تشکیل شده است. در حالی که در استفاده از سوخت اوره، تشکیل اکسید نیکل تا نسبت‌های سوخت به اکسید کننده‌ی بالاتر از مقدار استوکیومتری مشاهده شده است.

٤. برای بررسی اثر استفاده هم زمان از هر دو نوع سوخت اوره و گلایسین، نسبت‌های مساوی سوخت گلایسین و اوره، ٪۷۵ اوره و ٪ ۲۵ گلایسین و نیز ٪۷۵ گلایسین و ٪۲۵ اوره مورد استفاده قرار گرفت. اندازه ذرات بدست آمده از این شرایط به ترتیب ۷۳، ٥٤ و nm ۲۸ بود. در نسبت‌های مساوی و نیز ٪۷۵ اوره و ٪ ۲۵ گلایسین ، محصول نهایی اکسید نیکل است. این در حالی است که در نسبت ٪۷۵ گلایسین و ٪۲۵ اوره، محصول کامپوزیت نیکل- اکسید نیکل است.

مراجع

1. Rahim, M. A. A., Hameed, R. M. A., Khalil, M. W., "Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium", *J. Power Source*, Vol. 134, pp. 160–169, (2004), https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.02.034.
2. Zhao, Y., Zhan, L., Tian, J., Nie, S., Ning, Z., "MnO_2 modified multi-walled carbon nanotubes supported Pd nanoparticles for methanol electro-oxidation in alkaline media", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 10522–10526, (2010).
3. Nozad, A., Shahrokhian, S., Asgari, M., Ghannadi, M., Irannejad, L., Khanchi, A., "Electrocatalytic oxidation of methanol on a nickel electrode modified by nickel dimethylglyoxime complex in alkaline medium", *J. Power Source*, Vol. 144, pp. 21–27, (2005), https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.017.
4. Yuan, F., Ni, Y., Zhang, L., Yuan, S., Wei, J., "Synthesis, properties and applications of flowerlike Ni–NiO composite microstructures", *J. Mater. Chem. A*, Vol. 1, pp. 8438–8444, (2013).
5. Alnarabiji, M. S., Tantawi, O., Ramli, A., Zabidi, N. A. M., Ben Ghanem, O., Abdullah, B., "Comprehensive

review of structured binary Ni-NiO catalyst: Synthesis, characterization and applications", Renew. Sustain. Energy Rev., Vol. 114, pp. 109326, (2019).

6. Wu, H., Wu, G., Wu, Q., Wang, L., "Facile synthesis and microwave absorbability of C@ Ni–NiO core–shell hybrid solid sphere and multi-shelled NiO hollow sphere", *Mater. Charact*, Vol. 97, pp. 18–26, (2014).
7. Spinner, N., Mustain, W. E., "Electrochimica Acta Effect of nickel oxide synthesis conditions on its physical properties and electrocatalytic oxidation of methanol", *Electrochim. Acta*, Vol. 56, pp. 5656–5666, (2011), https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.023.
8. Yu, J., Ni, Y., Zhai, M., "Simple solution-combustion synthesis of Ni-NiO @ C nanocomposites with highly electrocatalytic activity for methanol oxidation", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 112, pp. 119–126, (2018), https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.09.022.
9. Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., Manukyan, K. V., "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials", *Chem. Rev.*, Vol. 116, pp. 14493–14586, (2016), https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279.
10. Mukasyan, A. S., Dinka, P., "Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials", *International Journal Self-Propagating High-Temperature Synth*, Vol. 16, pp. 23–35, (2007), https://doi.org/10.3103/s1061386207010049.
11. Novitskaya, E., Kelly, J. P., Bhaduri, S., Graeve, O. A., "A review of solution combustion synthesis: an analysis of parameters controlling powder characteristics", *Int. Mater. Rev.*, Vol. 66, pp. 188–214, (2021).
12. Toniolo, J. C., Bonadiman, R., Oliveira, L. L., Hohemberger, J. M., Bergmann, C. P., "Synthesis of nanocrystalline nickel oxide powders via glycine- nitrate synthesis of nanocrystalline nickel oxide powders via glycine- nitrate combustion", *South. Braz. J. Chem*, Vol. 13, pp. 53-63, (2005).
13. Jung, C. H., Jalota, S., Bhaduri, S. B., "Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using a microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere", *Mater. Lett*, Vol. 59, pp. 2426–2432, (2005), https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.021.
14. Mote, V. D., Purushotham, Y., Dole, B. N., "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles", *J. Theor. Appl. Phys*, Vol. 6, pp. 1–8, (2012).